

(11)Publication number:

05-155005

(43) Date of publication of application: 22.06.1993

(51)Int.CI.

B41J 2/01 B41M 5/00

C09D 11/00 C09D 11/00

(21)Application number: 03-324626

03-324626

(71)Applicant : CANON INC

(72)Inventor: TAKAIDE FUMI

SUGA YUKO

**SAITO EMI** 

### (54) COLOR IMAGING PROCESS

### (57)Abstract:

(22)Date of filing:

PURPOSE: To provide a high-quality color image having outstanding properties such as water-proofing, light fastness, resistance against ozone, clarity and mutual color scheming by ensuring that yellow ink is based on a chemical compound as shown by a specific formula as a dye, and magenta ink contains a specific pigment and cyan ink contains a specific dye. CONSTITUTION: At least, ink colors such as yellow, magenta and cyan are donated to a recording medium material to form a color image. The yellow ink contains at least, one of chemical compounds as a dye which are shown by formula I (A is the binding of formulae I and II; X1, X2 are -SO3M, -COOM or a phenyl group and a naphtyl group which can be substituted with hydroxyl; R is a methyl group, n is 0 r 1, M is an alkali metal). In addition, the magenta ink contains at least, one pigment selected from C. I. Pigment-Red5, etc., and cyan ink contains at least, one dye selected from among C. I. reactive blue 14, etc.

$$X = N = N - \sum_{i=1}^{R} A - \sum_{i=1}^{R} N = N - X_{i}$$

-инсоин-

- 41

## **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

right (C); 1998,2003 Japan Patent Offic

(19)日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

# 特開平5-155005

(43)公開日 平成5年(1993)6月22日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FΙ	技術表示箇所
B41J 2/01				
B41M 5/00	E	8305-2H		
C 0 9 D 11/00	PSZ	7415-4 J		
	PTF	7415-4 J		
		8306-2C	B41J	3/04 1 0 1 Y
			\$	審査請求 未請求 請求項の数3(全12頁)
(21) 出願番号	<b>特願平3-324626</b>		(71)出願人	000001007
(21) [1] [2]	1040			キヤノン株式会社
(22) 出願日	平成3年(1991)12月	∄9∃		東京都大田区下丸子3丁目30番2号
	( ) ( )		(72)発明者	高出 文
				東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
				ノン株式会社内
			(72)発明者	菅 祐子
				東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
				ノン株式会社内
			(72)発明者	齋藤 恵美
				東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
				ノン株式会社内
			(74)代理人	弁理士 若林 忠
			1	

## (54) 【発明の名称】 カラー画像形成方法

### (57) 【要約】

【構成】 少なくとも染料又は顔料、水溶性樹脂及び水性媒体からなる記録液を用いてカラー画像記録を行う際、イエロー、マゼンタ及びシアンの各色を呈する染料又は顔料を特定の化合物群の中から選択する。

【効果】 耐水性、耐光性、耐オゾン性、鮮明性及び各色相互の演色性に優れたカラー画像を得ることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくともイエロー、マゼンタ、及びシ アンの各色インクを被記録材料に付与してカラー画像を\* \*形成するカラー画像形成方法において、前記イエローイ ンクが下記一般式(1)

2

(化1)

$$X_1 - N = N - X_2$$

$$(1)$$

(但し、(I) 式中におけるAは-NHCONH-また は

[化2]

結合を表わし、X1、X2は-SO8M、-COOM又 は水酸基で置換されてもよいフェニル基及びナフチル基 を表わし、Rはメチル基又はメトキシ基を表わし、nは 0 又は1を表わし、Mはアルカリ金属、アンモニウム又 は有機アミン類を表わす。)で示される化合物の少なく 20 インクは、次のような性能が要求される。 とも1を染料として含有し、且つ前記マゼンタインクが C.I. Pigment Red 5, C.I. Pigment Red 7, C.I. Pigment Red 12, C. I. Pigment Red 48(Ca), C. I. Pigment Red 48 (Mn), C. I. Pigment Red 57 (Ca), C. I. Pigment Red 112, C.I.Pigment Red 122 の中から選ばれる少なくとも1 の顔料を含有し、且つ前記シアンインクが、C. I. リ アクティブブルー14、C. I. リアクティブブルー1 5、C. I. リアクティブブルー63、C. I. リアク ティプブルー41、C. I. リアクティプブルー22 7、C. I. リアクティブブルー279、C. I. ダイ 30 レクトブルー86及びC. I. ダイレクトブルー199 の中から選ばれる少なくとも1の染料を含有することを 特徴とするカラー画像形成方法。

前期被記録材に更に、少なくともカーボ 【請求項2】 ンプラックを含むプラックインクを付与してカラー画像 を形成する請求項1記載のカラー画像形成方法。

【請求項3】 記録液に熱エネルギーを付与して、微細 孔から液滴として吐出させて記録を行うインクジェット 記録方法において、前記記録液が、請求項1又は2の、 染料または顔料を含有することを特徴とするインクジェ 40 ット記録方法によるカラー画像形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、カラー画像の形成方法 に関し、更に詳しくはイエロー、マゼンタ、シアン、ブ ラックの各色水性インクを組み合わせて用いるカラー画 像の形成方法、特に記録ヘッドのオリフィスから熱エネ ルギーの作用によって記録液を飛翔させ、紙、樹脂フィ ルム等の被記録材にカラー画像を形成するインクジェッ ト方式によるカラー画像の形成方法に関する。

【0002】更に、本発明は得られた画像の堅牢性(耐 光性、対オゾン性)が改良されたインクジェット方式に 10 よるカラー画像の形成方法に関する。

[0003]

【従来の技術】インクジェット記録方式は、記録時の騒 音の発生が少なく、高集積のヘッドを使用することによ り、高解像の記録画像が高速で得られるという利点を有 している。このようなインクジェット記録方式では、イ ンクとして各種の水溶性染料及び顔料を水又は、水と有 機溶剤との混合液に溶解させた複数の異なる色相のイン クを用いることによって、カラー画像を形成することが 可能である。こうしたインクジェット方式に利用される

【0004】(1)耐水性、耐光性及び対摩耗性等に優 れた画像を与えること。

【0005】(2)光の照射の無い場所でもオゾン、温 度及び湿度により変腿色が起こる事の無い(耐オゾン 性)、優れた画像を与える事。

【0006】(3)解像度或はカラー画像化における色 調再現性がコート紙のみならず普通紙においても優れて いる事。

【0007】(4)光学濃度が高く、色調が鮮明な画像 を与える事。

【0008】(5)液媒体成分に対する溶解安定性或は 保存安定性が高く吐出オリフィスの目詰まりを生じにく

【0009】特にカラー画像の場合、イエロー、マゼン タ、シアン及びプラックインクのうち、1種類でもイン クの堅牢性が悪いと画像全体の品位をそこなうものであ る。インクジェット方式における水性インクの顔料とし ては、種々の性能が要求されるのは当然であるが、特に カラー画像を形成する場合には、その他にイエロー、マ ゼンタ、及びシアンの染料及び顔料の相互の耐水性、耐 光性、対オゾン性等の性能のバランスがとれており、且 つ相互の演色関係が良好であることが重要である。この ような特性を備えた3原色の顔料の組み合せを求めるこ とはきわめて困難なことであった。

[0010]

【発明が解決しようとする課題】従って本発明の目的 は、前記(1)乃至(5)の要求をすべてパランスよく 十分に満足するカラー画像を与える画像の形成方法を提 供することである。

[0011] 50

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を行ったところ、従来の水溶性染料を用いたのでは、前記(1)乃至(5)までの特性を各色揃って満足させる事はできないと判断し、顔料に関する研究を行ったところ、特定の染料と顔料の組み合せが前記(1)乃至(5)の全ての特性を満足するカラー画像形成方法に好適であることを見出し、以下の本発明\*

【0012】即ち、本発明は少なくともイエロー、マゼンタ、及びシアンの各色インクを被記録材料に付与してカラー画像を形成するカラー画像形成方法において、前記イエローインクが下記一般式(I)

[0013] [化3]

(但し、(I) 式中におけるAは-NHCONH-又は [0014] 【化4】

結合を表わし、X1、X2は-SO3M、-COOM又 は水酸基で置換されてもよいフェニル基及びナフチル基 を表わし、Rはメチル基又はメトキシ基を表わし、nは 0又は1を表わし、Mはアルカリ金属、アンモニウム又 は有機アミン類を表わす。) で示される化合物群のうち 少なくとも1を染料として含有し、かつ前記マゼンタイ ンクが C.I. Pigment Red 5, C.I. Pigment Red 7, C.I. Pigment Red 12, C. I. Pigment Red 48(Ca), C. I. Pigmen t Red 48(Mn), C. I. Pigment Red 57(Ca), C. I. Pigment Red 112, C. I. Pigment Red 122の中から選ばれる少なく とも1の顔料を含有し、且つ前記シアンインクが、C. I. リアクティププルー14、C. I. リアクティブブ ルー15、C. I. リアクティブブルー63、C. I. リアクティブブルー41、C. I. リアクティブブルー・ 227、C. I. リアクティブブルー279、C. I. ダイレクトプルー86及びC. I. ダイレクトプルー1※ ※99の中から選ばれる少なくとも1の染料を含有するカラー画像形成方法である。

【0015】また、本発明は、黒色を色調再現性よく表現するために前期被記録材に上述の染料又は顔料の外に更に、少なくともカーボンブラックを含むブラックインクを付与するカラー画像形成方法である。

【0016】また、本発明は、記録液に熱エネルギーを付与して、微細孔から液滴として吐出させて記録を行う 20 インクジェット記録方法において、記録液が上記染料又は顔料を含有するインクジェット記録方法によるカラー画像形成方法である。

【0017】以下、本発明を詳細に説明する。

【0018】本発明の画像記録方法に用いる記録液は、 少なくとも染料、顔料、水溶性樹脂及び水性媒体からなり、前記水性媒体は多価アルコール及び脂肪族一価アル コールを含むものである。

【0019】本発明に用いられる上記一般式(I)で表わされるイエロー系染料としては、上記一般式(I)に 30 包含される限りいずれの染料でもよいものであるが特に 好ましい具体例としては、例えば下記のものが挙げられる。

【0020】 【化5】

[0021]

【化6】

$$Y-2$$
 $OCH_3$ 
 $OCH$ 

(4)

特開平5-155005

5

[0022]

\*【化7】

Y - 3

シアン系染料としては、上記化合物群の中より1種又は 複数種選んで使用するが、上記化合物の中でも特にC. ブルー63を用いた画像は色再現が鮮明であり、耐光 性、耐オゾン性に優れている。

【0023】本発明で使用する染料はいずれもスルホン 酸基等の水溶性基のソーダ塩が一般的であるが、本発明 では、これらのソーダ塩に限定されず、それらのカウン ターイオンがカリウム、リチウム、アンモニア、有機ア ミン等であっても同効であり、本発明はこれらの他の力 ウンターイオンを含む染料をも包含する。

【0024】上述の特定の染料のそれぞれのインク中に おける含有量は、液媒体成分の種類、インクに要求され※20

※る特性等に依存して決定されるが、一般にはインク全重 量中において、重量パーセントで0.1乃至20%、好 1. リアクティブブルー14又はC. 1. リアクティブ 10 ましくは0. 5乃至15%、より好ましくは1乃至10%を占める範囲とされる。該染料はもちろん単独で若し くは2種以上を組み合せて、あるいは該染料を必須成分 としてこの他に他の直接染料、酸性染料などの各種染料 を併用して使用することができる。

> 【0025】次に、マゼンタ系の顔料としては、以下の 構造式で示される化合物群の中から、一種又は複数種選 んで使用する。

[0026]

[化8]

C.I. Pigment Red 5

$$OCH_3 \qquad HO \qquad CONH \qquad OCH_3$$

$$OCH_3 \qquad OCH_3$$

$$SO_2N(C_2H_5)_2$$

[0027]

★30★【化9】

C.I. Pigment Red 7

$$CH_3$$
 HO  $CONH$   $CH_3$   $CH_3$ 

[0028]

☆ ☆【化10】

C.I. Pigment Red 12

NO<sub>2</sub>—
$$N=N$$
—CONH—CH<sub>3</sub>

[0029]

【化11】

C.I. Pigment Red 48(Ca-Lake)

$$\begin{bmatrix}
C & HO & COO \\
C & H_3 & N=N \\
S & O_2
\end{bmatrix}$$
C a

[0030]

\*10\*【化12】

C.I. Pigment Red 48 (Mn-Lake)

$$\begin{bmatrix}
C1 & HO & COO \\
CH_3 & N=N & Mr
\end{bmatrix}$$
SO<sub>2</sub>

[0031]

※20※【化13】

C.I. Pigment Red 57 (Ca-Lake)

$$CH_3$$
  $N=N$   $COO$   $COO$ 

[0032]

★30★【化14】

C.I. Pigment Red112

$$\begin{array}{c|c}
C & H_3 \\
C & H_3 \\
C & N = N \\
C & 1
\end{array}$$

[0033]

【化15】

C.I. Pigment Red 122

$$H_3C$$
 $H_3C$ 
 $H_3C$ 

ブラック系の顔料としては、カーボンブラックを挙げる ことができる。カーボンプラックは新規のものでも、市 50 【0036】本発明で使用する顔料の含有量は、顔料種

販のものでもよい。例えば、NO.2300,NO.900,MCF88, N 40 0.33, NO.40, NO.45, NO.52、MA7、MA8、#2200B (以上 三菱化成製)、RAVEN 1255(コロンビア製)、REGAL 40 OR、REGAL 330R、REGAL 660R、MOGUL L(キャポット 製)、 Color Black FW1、COLOR Black FW18、Color Bl ack S170, Color Black S150, Printex 35, Printex U (デグッサ) 等の市販品を使用できる。

【0034】上記黒色顔料は1種又は複数種組み合せて

【0035】尚、本発明の記録液は上記以外の顔料を含 んでいてもよい。

により異なるが、一般的には記録液に対して重量比で3 ~20重量%、好ましくは3~12%の範囲で用いる。

【0037】本発明において使用される水溶性樹脂は、 顔料を分散させる分散剤として機能するものである。そ のような樹脂としては、アミン又は塩基を溶解させた水 溶液に可溶で、重量平均分子量3000~30000、 より好ましくは5000~15000のポリマーが使用 できる。具体的には、例えば、リグニンスルホン酸塩、 セラック等の天然高分子、ポリアクリル酸、スチレンー アクリル酸共重合体、スチレン-アクリル酸-アクリル 10 酸エチル共重合体などのスチレン-アクリル酸-アクリ ル酸アルキルエステル共重合体、スチレンーマレイン酸 共重合体、スチレン-マレイン酸-アクリル酸アルキル エステル共重合体、スチレンーメタクリル酸共重合体、 スチレン-メタクリル酸-アクリル酸アルキルエステル 共重合体、スチレンーマレイン酸ハーフエステル共重合 体、ビニルナフタレン-アクリル酸共重合体、ビニルナ フタレンーマレイン酸共重合体、スチレンー無水マレイ ン酸-マレイン酸ハーフエステル共重合体あるいは、前 記共重合体の塩等が挙げられる。

【0038】これらの水溶性樹脂の含有量は、顔料と水 溶性樹脂の比率が重量比で10:3~10:0.1、好 ましくは10:3~10:0.2の範囲になることが望 ましく、より好ましくは記録液中に溶解している水溶性 樹脂の量を記録液全重量の2%以下、好ましくは1%以 下とすることが望ましい。顔料が上記の範囲よりも多く なると、分散安定性が悪化し、顔料の沈降が生じてしま い、逆に顔料が上記範囲より少なくなると記録液の発泡 特性が悪くなりパルス印加時の薄膜抵抗体上への不溶物 の蓄積が発生するため長期にわたる安定吐出が得られな 30

【0039】本発明の記録液において好適な水性媒体 は、水又は水、及び水溶性有機溶剤の混合溶媒である。 水としては種々のイオンを含有する一般の水ではなく、 イオン交換水又は脱イオン水を使用するのが好ましく、 その含有量は記録液全量に対して、10~60重量%、 より好ましくは10~50重量%の範囲である。

【0040】水溶性有機溶剤としては、多価アルコール 及び脂肪族一価アルコールを挙げることができる。

【0041】多価アルコールとしては、アルコールの形 40 でもアルキルエーテルの形でも使用できる。具体的には 例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリ コール等のポリアルキレングリコール類;エチレングリ コール、プロピレングリコール、プチレングリコール、 トリエチレングリコール、1,2,6-ヘキサントリオ ール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエ チレングリコール等のアルキレン基が2-6個の炭素原 子を含むアルキレングリコール類;グリセリン;エチレ ングリコールモノメチル (又はエチル) エーテル、ジエ チレングリコールメチル(又はエチル)エーテル、トリ 50 剤があり、これらの1種又は、2種以上を適宜選択して

エチレングリコールモノメチル(又はエチル)等の多価 アルコールの低級アルキルエーテル類を挙げることがで きる。

【0042】これら多価アルコール及び/又はそのアル キルエーテルの含有量は記録液に対して10~50重量 %、より好ましくは20~40重量%の範囲である。含 有量が10重量%未満ではノズル先端での目詰まりを防 止するのに十分ではなく、50重量%を越えると、印字 物の印字品位が低下する。

【0043】脂肪族一価アルコールとしては、例えば、 メチルアルコール、エチルアルコール、n – プロ**ピ**ルア ルコール、イソプロピルアルコール、nープチルアルコ ール、sec-プチルアルコール、tert-プチルア ルコール、等の炭素数1-4のアルキルアルコール類が 挙げられる。

【0044】これらの中でもエチルアルコール又はイソ プロピルアルコールは記録液の吐出安定性を大幅に向上 させるので、とりわけ好ましいものである。

【0045】脂肪族一価アルコールの含有量は記録液に 対して、3~15重量%、より好ましくは3~10重量 %の範囲であり、含有量が3重量%未満ではプリンター の駆動条件の変化に対して常に安定した吐出を得ること ができず、15重量%を越えると印字物の印字品位は損 なわれる傾向にある。

【0046】本発明の記録液を構成する主要成分は以上 の通りであるが、その他必要に応じて水溶性有機溶剤、 界面活性剤、pH調整剤、消泡剤、防腐剤等を使用して

【0047】使用可能な水溶性有機溶剤としては、ジメ チルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド 類:アセトン、ジアセトンアルコール等のケトン又はケ トアルコール類;テトラヒドロフラン、ジオキサン等の エーテル類: N - メチル-2-ピロリドン、1,3-ジ メチルー2-イミダゾリジノン等が挙げられる。

【0048】これら多くの水溶性有機溶剤の中でも有機 アミンは水溶性樹脂の中和剤として有効であり、分散液 に添加されるアミン類としては、モノエタノールアミ ン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、アミ ノメチルプロパノール、アンモニアなどの有機アミンが 好ましい。又、水溶性樹脂の中和剤として塩基を用いて もよく、その場合水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、 水酸化カリウム等のアルカリ金属塩の水和物などの無機 アルカリ剤が好ましい。

【0049】界面活性剤としては脂肪酸塩類、高級アル コール硫酸エステル塩類、液体脂肪油硫酸エステル塩 類、アルキルアリルスルホン酸塩類等の陰イオン界面活 性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオ キシエチレンアルキルエステル類、ポリオキシエチレン ソルピタンアルキルエステル類等の非イオン性界面活性 械製)

12

11

使用できる。その使用量は分散剤により異なるがインク 全量に対して0.01~5重量%が望ましい。この際、 記録液の表面張力は35 dyne/cm以上になるように活性 剤の添加する量を決定する事が好ましい。なぜなら、記 録液の表面張力がこれより小さい値を示す事は、本発明 のような記録方式においてはノズル先端のぬれによる印 字よれ(インク滴の着弾点のズレ)など好ましくない事 態を引き起こしてしまうからである。

【0050】また、pH調整剤としは、例えば、ジエタノ ン、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウ ム等のアルカリ金属の水酸化物等の無機アルカリ剤、有 機酸や鉱酸が挙げられる。

【0051】以下、上述成分を用いた記録液の製造方法 を例示する。

【0052】染料によって発色させる記録液の場合は、 染料、水及び水溶性有機溶剤を混合し、次いで平均粒径 0. 45 μm のテフロンフィルターにより加圧濾過し、 脱気処理してインクを得る。

【0053】顔料によって発色させる記録液の場合は、 まず、分散剤としての水溶性樹脂、アミン又は塩基、及 び水を少なくとも含有する水溶液を調製する。次にこの 水溶液を70℃に加温し、水溶性樹脂を完全に溶解させ る。この際、溶解させる樹脂の濃度が低いと完全に溶解 しないことがあるため、樹脂を溶解する際は高濃度溶液 を予め作成しておき、希釈して所望の樹脂溶液を作成し てもよい。

【0054】次に、この溶液に顔料及び脂肪族一価アル コール (エタノール等) を添加し、プレミキシングを行 った後、分散処理を行う。分散処理には、一般に使用さ30し、優れたカラー画像記録を行うことが可能である。 れる分散機なら、如何なるものでもよいが、例えば、セ ラミックスポールや鋼球を用いたボールミル、ロールミ ル、ガラスピーズやセラミックスピーズ及びジルコニウ ムビーズを用いたサンドミル等を使用する。

【0055】上記分散機の中でも特に、高速型のサンド ミルが好ましく、例えば、スーパーミル、サンドグライ ンダー、ピーズミル、アジテータミル、グレンミル、ダ イノーミル、パールミル、コポルミル(いずれも商品 名) 等が挙げられる。サンドミルに用いるビーズとして は径が1mm~1.5mmのガラスピーズ、セラミックピー 40 ズ、ジルコニウムビーズが用いられる。

【0056】本発明において、所望の粒度分布を有する 顔料を得る方法としては、分散機の粉砕メディアのサイ ズを小さくする、粉砕メディアの充填率を大きくする、 又、処理時間を長くする、吐出速度を遅くする、粉砕後 フィルターや遠心分離機などで分級するなどの手法が用 いられる。又はそれらの手法の組み合せが挙げられる。

【0057】本発明の記録液用分散液を作成する条件の 一例を示すと以下の例が好ましい条件である。

【0058】分散機: サンドグラインダー(五十嵐機 50 発生し、その圧力でメニスカス23が突出し、インク2

粉砕メディア: ガラスビーズ又はジルコニウムビーズ

粉砕メディアの充填率: 50% (体積)

粉砕時間: 3~4時間

さらに遠心分離処理(12000RPM、15~20分 間)を行い、粗大粒子を除去して粒径が100m~20 0 nmの分散液にする。分散機としてはこの他にパールミ ル(アシザワ製、吐出速度:100㎜/分)を用いても ールアミン、トリエタノールアミン等の各種有機アミ 10 よい。分散液中の顔料と水溶性樹脂の総量は、重量基準 で5~30%以上、好ましくは10~30%以下である ことが望ましい。その理由として、分散液中に一定濃度 以上の顔料と水溶性樹脂が存在しないと、分散を効率的 に行い最適な分散状態を得ることができないからであ る。次に、この分散液に水溶性有機溶剤及びイオン交換 水等を混合し、1時間攪はんしインクとする。

> 【0059】以上、記録液の代表的な製造方法について 説明したが、本発明は上記方法に限るものではない。

【0060】次に、上述の記録液を用いた本発明のカラ 20 一画像形成方法について説明する。本発明のインクは、 熱エネルギーの作用により、液滴を吐出させて記録を行 うインクジェット記録方式にとりわけ好適に用いられる が、一般の筆記具用としても使用できることはいうまで もない。

【0061】本発明は、以上の如き少なくとも3色のイ ンクを使用し、インクジェット方式によりカラー画像を 形成するものであり、インクジェット方式としては、従 来公知の方式はいずれも使用できるが、特に好適な方法 は、熱エネルギーを利用する方式で、吐出安定性を満足

【0062】本発明のインクを用いて記録を行うのに好 適な記録装置としては、記録ヘッドの室内のインクに記 録信号に対応した熱エネルギーを与え、該エネルギーに より液滴を発生させる装置が挙げられる。

【0063】その主要部であるヘッド構成例を図1乃至 3に示す。ヘッド13は、インクを通す溝14を有する ガラス、セラミックス、又はプラスチック板などと、感 **熱記録に用いられる発熱ヘッド15(図では薄膜ヘッド** が示されているが、これに限定されるものではない)と を接着して得られる。発熱ヘッド15は、酸化シリコン などで形成される保護膜16、アルミニウム電極17-1及び17-2、二クロムなどで形成される発熱抵抗体 層18、畜熱層19、アルミナなどの放熱性の良い基板 20より成っている。

【0064】インク21は吐出オリフィス(微細孔)2 2まで満たされており、圧力Pによりメニスカス23を 形成している。 いま、電極17-1及び17-2に電 気信号が加わると、発熱ヘッド15のnで示される領域 が急激に発熱し、ここに接しているインク21に気泡が 1.3

1が吐出して、オリフィス22より記録小滴24となり 被記録体25に向かって飛翔する。図3に、図1に示す ヘッドを多数並べたマルチヘッドの外観図を示す。該マルチヘッドはマルチ溝26を有するガラス板27と、図1に説明したものと同様な発熱ヘッド28を接着して作られている。尚、図1はインク流路に沿ったヘッド13の断面図であり、図2は図1のA-B線での切断面図である。

【0065】図4に、このヘッドを組み込んだインクジ ェット記録装置の一例を示す。図4において、61はワ 10 イピング部材としてのプレードであり、その一端はブレ ード保持部材によって保持されて固定端となりカンチレ バーの形態をなす。プレード61は記録ヘッドによる記 録領域に隣接した位置に配設され、又、本例の場合、記 録ヘッドの移動経路中に突出した形態で保持される。6 2はキャップであり、プレード61に隣接するホームポ ジションに配設され、記録ヘッドの移動方向と垂直な方 向に移動して、吐出面と当接しキャッピングを行う構成 を具える。 更に63はプレード61に隣接して設けら れるインク吸収体であり、ブレード61と同様、記録へ 20 ッドの移動経路中に突出した形態で保持される。上記ブ レード61、キャップ62、吸収体63によって吐出回 復部64が構成され、プレード61及び吸収体63によ ってインク吐出口面の水分、塵やほこりなどの除去が行 われる。65は吐出エネルギー発生手段を有し、吐出口 を配した吐出口面に対向する被記録材にインクを吐出し て記録を行う記録ヘッド、66は記録ヘッド65を搭載 して記録ヘッド65の移動を行うためのキャリッジであ る。キャリッジ66はガイド軸67と摺動可能に係合 し、キャリッジ66の一部は、モータ68(不図示)に 30 よって駆動されるベルト69と接続している。これによ りキャリッジ66はガイド軸67に沿った移動が可能と なり、記録ヘッド65による記録領域及びその隣接した 領域の移動が可能となる。

【0066】51は、被記録材を挿入するための給紙部、52は不図示のモータにより駆動される紙送りローラである。これら構成によって記録ヘッドの吐出口面と対向する位置へ被記録材が給紙され、記録が進行するにつれて排紙ローラ53を配した排紙部へ排紙される。

【0067】上記構成において、記録ヘッド65が記録 40終了などでホームポジションに戻る際、ヘッド回復部64のキャップ62は記録ヘッド65の移動経路から退避しているが、プレード61は移動経路中に突出している。この結果、記録ヘッド65の吐出口面がワイピングされる。なお、キャップ62が記録ヘッド65の吐出面に当接してキャッピングを行う場合、キャップ62は記録ヘッドの移動経路中へ突出するように移動する。

【0068】 記録ヘッド65がホームポジションから記

14

録開始位置へ移動する場合、キャップ62及びプレード61は上述したワイピング時の位置と同一の位置にある。この結果、この移動においても、記録ヘッド65の吐出口面はワイピングされる。上述した記録ヘッドのホームポジションへの移動は、記録終了時や吐出回復時ばかりでなく、記録ヘッドが記録のために記録領域を移動する間に所定の間隔で記録領域に隣接したホームポジションへ移動し、この移動に伴って上記ワイピングが行われる。

【0069】図5は、ヘッドにインク供給チューブを介して供給されるインクを収容したインクカートリッジ45の一例を示す断面図である。ここで40は供給用インクを収納したインク袋であり、その先端にはゴム製の栓42が設けられている。この栓42に針(不図示)を挿入することにより、インク袋40中のインクをヘッドに供給可能にできる。44は廃インクを受容するインク吸収体である。

【0070】本発明で使用されるインクジェット記録装置としては、上記のようなヘッドとインクカートリッジとが別体となったものに限らず、図6に示すようにそれらが一体になったものも好適に用いられる。 図6において、70はインクジェットカートリッジであって、この中にはインクを含浸させたインク吸収体が収納されており、かかるインク吸収体中のインクが複数のオリフィスを有するヘッド部71からインク滴として吐出される構成になっている。72はカートリッジ内部を大気に連通させるための大気連通口である。 このインクジェットカートリッジ70は、図4で示す記録ヘッド65に代えて用いられるものであって、キャリッジ66に対して着脱自在になっている。

【0071】尚、本発明方法において使用できる被記録材は、従来多数提案されている各種のインクジェット記録用紙あるいはOHP用のプラスチックシートのみならず普通紙(オフィスにある通常使われている紙)を使用しても当然優れた記録が可能である。又、被記録材によらず画像は耐水性、耐光性、耐オゾン性に優れたものである。

[0072]

【実施例】以下、実施例によって、本発明を更に具体的 のに説明する。尚、特に断わりのない限り、部又は百分率 は重量基準である。

実施例1~3

イエロー、マゼンタ、シアン及びブラックの各色を呈する記録液を表1に示す配合比で、前述方法によって作成した。

[0073]

【表1】

13	3		₽K	選	2000年		**	摇	2		锹	裾	25	3	푀	¥ ¥	<b>₹</b>	
3	4 4 6.5 6.8 6.9 6.9 6.9 6.9 6.9 6.9 6.9 6.9 6.9 6.9	T	3	-													1	
3	4	1			-		3						1				1	1
3       3       4	4       4.5       4       4.5       4       4.5       4.6       5.8 <td>1</td> <td></td> <td>-</td> <td>-</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>2</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>ľ</td> <td></td> <td>1</td> <td></td>	1		-	-						2				ľ		1	
3       3       3       3       3       3       3       3       3       3       3       4       4       4       3       4	4 4 6 6 6 6 6 72	Т											Ì		2		1	T
3       4       4	4	Г		20														T
3       3       3       3       3       3       3       3       3       3       3       3       3       3       3       3       3       3       3       4	4	1		-				7			1						1	T
3       4       4.5       4	4 4 6.5 6.8 6.1 6.8 6.8 6.7 6.8 6.8 6.7 6.9 7.0 6.9 6.9 6.7 6.8 6.7 6.9 6.9 6.9 6.7 6.9 6.9 6.7 6.9 7.0 6.9 6.7 6.9 6.7 6.9 7.0 6.9 6.7 6.9 6.7 6.9 7.0 6.9 6.7 6.9 6.7 6.9 7.0 6.9 6.7 6.9 6.7 6.9 7.0 6.9 6.7 6.9 6.7 6.9 7.0 6.9 6.7 6.9 6.7 6.9 7.0 6.9 6.7 6.9 6.7 6.9 7.0 6.9 6.7 6.9 6.7 6.9 6.7 6.9 7.0 6.9 6.7 6.7 6.9 6.7 6.7 6.7 6.7 6.7 6.7 6.7 6.7 6.7 6.7	г										က				6	1	T
3       3       3       2       3       2       3       2       3	4       4.5       4       2         6.3       0.4       6.8       0.1       2         10       10       10       6       10       10         28       3       25       3       28       28       28       28         4.2       4.2       5.4       4.6       10	$\overline{}$											]			2		
6.1       0.3       4.5       0.3       0.3       0.4       0.3       0.1       0.3       0.4       0.8       0.1       0.3       0.4       0.8       0.1       0.3       0.1       0.3       0.1       0.3       0.1       0.3       0.1       0.3       0.1       0.2       0.3       0.1       0.3       0.1       0.2       0.3       0.1       0.3       0.1       0.2       0.3       0.3       0.1       0.2       0.3       0.1       0.3       0.3       0.1       0.2       0.3       0	4       4.5       4       4       2         6.3       0.4       6.8       0.1       6.3       8       28       <	7			3												1	
4       4.5       4	4       4.5       4       2         0.3       0.4       4       4       4         0.5       0.2       0.1       6       10       8         10       10       10       10       8       10       10         28       3       25       3       28       28       28       28       28         4.2       4.2       5.4       4.6       6       7       69       70       10			-					es									
0.1         4         4.5         4 <td>4       4.5       4</td> <td></td> <td><u>۾</u></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>۴</td> <td></td>	4       4.5       4												<u>۾</u>				۴	
0.1         0.3         4.5         4.6 <td>4       4.5       4         0.3       4       4         0.3       0.4       0.8       0.1         0.5       0.8       0.1       0.3         10       10       6       10         7       12       12       12         4.2       3       25       3       28         4.2       3       5.4       4.6       10         69       72       69       67       68       70</td> <td></td> <td>7</td> <td></td>	4       4.5       4         0.3       4       4         0.3       0.4       0.8       0.1         0.5       0.8       0.1       0.3         10       10       6       10         7       12       12       12         4.2       3       25       3       28         4.2       3       5.4       4.6       10         69       72       69       67       68       70																7	
0.1         0.3         4         6         4 <td>0.3       4.5       4.6       4</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>4</td> <td></td>	0.3       4.5       4.6       4					4												
0.1         0.3         4         6         4         4         4         6         4         4         6         4         4         6         4         4         6         7         6         7         6         7         8 <td>0.3         0.4         0.8         0.1         0.1         0.2         0.3         0.1         0.3         0.1         0.3         0.2         0.3<td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td>4.5</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></td>	0.3         0.4         0.8         0.1         0.1         0.2         0.3         0.1         0.3         0.1         0.3         0.2         0.3 <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>4.5</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td>									4.5								
0.1         0.3         0.4         0.8         0.1         0.1           0.1         0.2         0.8         0.1         0.3           10         10         10         6         10         6           28         3         28         3         28         3         28         28           4.8         4.2         4.4         5.4         4.6         8         6         10         8           69         67         69         67         69         67         69         68         67         69         70	0.3         0.4         0.8         0.1         0.1         0.2         0.3         0.1         0.1         0.1         0.2         0.3         0.1         0.3 <td></td> <td>7</td>																	7
0.1         0.3         0.4         0.8         0.1         0.1         0.1         0.1         0.1         0.1         0.1         0.1         0.1         0.1         0.2         0.3         0.1         0.2         0.3         0.3         0.2         0.3 <td>0.3         0.4         0.8         0.1           0.5         0.8         0.1           0.5         0.8         10           10         10         6           7         12         12           4.2         3         25         3           4.2         3         5.4         4.6           69         72         68         70</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>Î</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td><math>\downarrow</math></td> <td></td> <td></td> <td>T</td>	0.3         0.4         0.8         0.1           0.5         0.8         0.1           0.5         0.8         10           10         10         6           7         12         12           4.2         3         25         3           4.2         3         5.4         4.6           69         72         68         70								Î						$\downarrow$			T
0.1         0.4         0.8         0.1         0.3           0.1         0.2         0.3         0.3         0.3           10         0.5         0.8         0.8         0.8         0.8           10         10         10         6         10         0           28         3         25         3         28         3         28         28         28           4.8         4.2         4.4         5.4         4.6         0         6         0         6         8           69         67         69         67         69         67         69         70         68	0.4         0.8         0.1           0.5         0.8         0.1           10         10         6         10           28         3         25         3         28         3         28         28           4.2         3         5.4         4.6         6         70         6           69         72         12         12         28         28         28         28           89         69         69         67         68         70		8.0				0.3											
0.1         0.2         0.8         0.1           10         0.5         0.8         0.8         0.8           10         10         10         6         10         8           28         3         28         3         25         3         28         3         28 </td <td>0.5         0.8         0.1           0.5         0.8         0.3           10         10         6         10           28         3         25         3         28         3         28         28           4.2         3         5.4         4.6         8         67         69         70</td> <td></td> <td>-</td> <td></td> <td>0.1</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>0.4</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td>	0.5         0.8         0.1           0.5         0.8         0.3           10         10         6         10           28         3         25         3         28         3         28         28           4.2         3         5.4         4.6         8         67         69         70		-		0.1				0.4									
0.1         0.5         0.8 <td>0.5         0.8         0.3           10         10         6         10         8         28&lt;</td> <td>-</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>0.8</td> <td></td> <td><u>-</u></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td>	0.5         0.8         0.3           10         10         6         10         8         28<	-									0.8		<u>-</u>					
10         0.5         0.8         0.8         10         0.8         10         0.8         10         0.8         10         <	0.5         0.8         0.8         10         6         10         8         10         8         10         8         10         8         10         10         8         10         10         12 <td></td> <td>0.3</td> <td></td> <td>0.1</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>0.3</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>6</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td>		0.3		0.1				0.3				6					
10         10         10         6         10         6         10         10         6         10         10         10         10         10         10         10         10         12 <td>10         10         6         10           28         3         25         3         28         3         28</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>0.5</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>_</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td>	10         10         6         10           28         3         25         3         28         3         28						0.5							_				
28         3         28         3         25         3         28         3         28         3         28         3         28         3         28         3         28         3         28         29         29         29         69         69         67         69         70         68	28         3         25         3         28         3         28         3         28         70         30		8		10		2		2		9				_			
28         3         25         3         28         3         28         20         20           4.8         4.8         4.4         5.4         5.4         4.6         8         6         6         6         70         68         70         68           69         67         69         67         68         67         69         70         68	28         3         25         3         28         3         28         3         28         29         70         30		13	 	12		-		12		12		2				5	0,0
4.8         4.2         4.4         5.4         4.6           69         67         69         72         70         87         67         89         69         67         68         67         69         70         68	69     72     4.4     5.4     4.6       69     72     70     67     69     69     69     67     68     67     69     70		3	82	65	78	~	25	3	25	3	28					8	3
69         67         69         69         67         68         67         69         70         68	69 72 70 87 67 89 89 67 68 67 69 70		4.9		4.8		4.2		4.4		5.4		4					
69 67 69 72 70 67 67 69 69 67 68 67 69 70	69 72 70 67 67 69 69 67 68 67 69 70	1						က		3.5				]		_		1
	リル樹エチル共重合体	1	87	69	129	69	7.5	70	87	67	69	69			$\dashv$		╛	2

スチレン:アクリル酸:アクリル酸エチル

59 : 28.5 : 12.5 Α 53 : 27 : 20 В С . 59 : 28.5 : 12.5

30

18

又、樹脂A、B及びCの酸価及び分子量は以下の通りである。

[0075]

	酸価	分子量	
A	174	18000	
В	168	10100	
С	194	16500	10

次に、作成した各色記録液について以下の要領で堅牢性 の試験を行った。

- (1) 耐光性:プリンターとして、BJC-440(キャノン製)を用い、コート紙(カラーパブルジェットコピア用紙、キャノン製)に印字した後24時間放置して、更にアトラスフェードメーターで100時間試験し、試験前後の画像色度の差△E\*• をJIS-Z87301法により求め耐光性を評価した。数値の小さい程、耐光性は良好なものとなる。
- (2) 耐オゾン性:プリンターとして、BJC-440 (キャノン製)を用い、コート紙 (カラーパブルジェットコピア用紙、キャノン製)に印字した後24時間放置し、更にオゾンフェードメーターで2時間 (3ppm) 試験し、耐光性と同様に $\Delta E^*$ 。を求め耐オゾン性を評価した。上記試験結果を表2に示した。

[0076]

【表2】

		耐オソン性 △E	耐 光 性 △E
実施例1	Y	2. 5	4. 2
	N	1.8	3. 5
	С	6.1	4. 5
	BK	0. 5	0. 3
実施例2	Y	1.9	3. 8
	N	2. 5	1. 2
	С	7.5	4. 8
	BK	0.3	0.4
実施例3	у	2.8	4. 3
	N	3. 1	3. 0
	С	8. 2	4.7
	BX	0. 5	0. 3
比較例1	Y	> 30	> 30
	N	> 30	> 30
	С	> 30	> 30
	BK	> 30	> 30

比較例

イエロー、マゼンタ、シアン及びブラックの各色を呈す 40 る記録液の組成を表1に示すように変えた以外は、実施 例と同様に4色の記録液を作成し、堅牢性の試験を行っ た。結果を表2に記載した。

【0077】表2から、耐水性、耐光性、耐オゾン性において、本発明のインク及び記録方法によるカラー画像は、非常に優れたものであり、且つ、Y、M、C、Bkの特性も揃ったものであることがわかる。

[0078]

【発明の効果】以上の如き本発明によれば、本発明において使用するマゼンタ、イエロー、及びシアンの3原色の水性インクに使用されている顔料は、それぞれがいず

れも同一レベルで、溶媒体中における分散安定性、保存安定性に優れるため、カラー画像記録に好適である。特に、一般のインクジェット方式の水性インクとしての適性、特にBJ方式での吐出性を有しており、コート紙において特に全ての顔料がパランスのとれた優れた耐水性、耐光性、耐オゾン性、鮮明性、相互の演色性等を有し、普通紙においても全ての顔料がパランスのとれた優れた耐水性、鮮明性、相互の演色性等を有するため、優れた品質のカラー画像を与えることができる。

19

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のインクジェット記録方式による記録へッドの模式断面図。

【図2】図1のA-B線での切断面を示す模式断面図。

【図3】図1のヘッドを多数並べたマルチヘッドの1例 を示す模式外観図。

【図4】同ヘッドを組み込んだインクジェット記録装置 の一例を示す模式斜視図。

【図5】同ヘッドにインクを供給するインクカートリッジの一例を示す模式断面図。

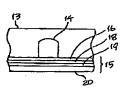
【図6】同ヘッドと同インクカートリッジが一体化した 20 インクジェット記録装置の要部の一例を示す模式外観 図。

### 【符号の説明】

- 13 ヘッド
- 14 インク溝
- 15 発熱ヘッド
- 16 保護膜
- 17 アルミニウム電極
- 18 発熱抵抗体層

- 19 発熱層
- 20 基板
- 21 インク
- 22 吐出オリフィス
- 23 メニスカス
- 24 記録液小滴
- 2.5 被記錄材
- - ---
- 26 マルチ溝
- 27 ガラス板
- 10 28 発熱ヘッド
  - 40 インク袋
  - 42 栓
  - 4.4 インク吸収体
  - 45 インクカートリッジ
  - 5 1 給紙部
  - 52 紙送りローラー
  - 53 排紙ローラー
  - 61 プレード
  - 62 キャップ
  - ) 63 インク吸収体
  - 64 吐出回復部
  - 65 記録ヘッド
  - 66 キャリッジ
  - 67 ガイド軸
  - 68 モーター部
  - 69 ベルト
  - 70 インクジェットカートリッジ
  - 71 ヘッド部
  - 72 大気連通口

【図1】



【図2】

